

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004201764

WPI Acc No: 1985-028644/\*198505\*

XRAM Acc No: C85-012375

XRPX Acc No: N85-021013

**Magnetic powder surface treatment for toner prodn. - involves application  
of reactive silane coupling agent and polyvinyl-system monomer**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59224102	A	19841217	JP 8397926	A	19830603	198505 B
US 4620987	A	19861104	US 84614407	A	19840525	198647

Priority Applications (No Type Date): JP 8397926 A 19830603

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59224102	A	8		

Abstract (Basic): JP 59224102 A

The process involves the surface of magnetic powders with a reactive silane coupling agent that has been subjected to heat activation, and contacting the resultant powders with a vinyl system radical (co)polymerisable monomer to provide a polymer coating for the powders. The powder may be metal, alloy etc.

The reactive silane coupling agent is directly applied to the magnetic surface of may be applied during coating. The process may be performed by bulk polymerisation.

USE/ADVANTAGE - Enhanced oil affinity of the powder. When used in the mfr. of toners, the treatment provides circular electrostatic charge-developing toners with powders completely surrounded by resin.

Abstract (Equivalent): US 4620987 A

Magnetic particles are heated to 100-500 deg.C; treated with reactive silane coupling agent; mixed with vinyl monomer; and coated with polymer by polymerising the monomer.

Suitably, 0.1-5 wt.% silane coupling agent, based on the magnetic particles is added to organic solvent; the soln. is adjusted to a pH at which the coupling agent is hydrolysed; then the heat-treated particles are immersed in the soln. then recovered. Opt. they are heated at 100-120 deg.C before mixing with the monomer.

USE/ADVANTAGE - Treated particles have high affinity for the monomer and when coated are spherical and uniformly coated. Used as toner particles for electrostatic image development. (9pp)

Title Terms: MAGNETIC; POWDER; SURFACE; TREAT; TONER; PRODUCE; APPLY; REACT ; SILANE; COUPLE; AGENT; POLYVINYL; SYSTEM; MONOMER

Derwent Class: A89; G08; P42; P84; S06; V02

International Patent Class (Additional): B05D-005/12; C09C-001/00;

G03G-009/08; H01F-001/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M01C; A11-B05C; A12-B04B; A12-B08; A12-L05C; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; V02-A

Plasdoc Codes (KS): 0034 0205 0206 0211 0231 0248 0304 0306 0502 3041 0530

2007 2023 2024 2066 2092 2093 3209 2115 2116 3210 2307 2432 2439 2440

3248 3252 2728 2729 2808 2847

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 04- 041 046 050 051 055 056 074 077 081 229 231 244 245 264  
265 27& 273 303 347 348 350 355 42- 431 438 445 47& 477 50& 532 533  
534 54& 546 59& 597 600 62& 658 659 679 688 691 725

[REDACTED]

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—224102

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 F 1/00

C 09 C 1/00

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

7354—5E

7102—4J

7265—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 磁性粉の表面処理方法

⑮ 特 願 昭58—97926

⑯ 出 願 昭58(1983)6月3日

⑰ 発 明 者 山下裕士  
東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑱ 発 明 者 武蔵惣吉

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑲ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

⑳ 代 理 人 弁理士 小松秀岳 外1名

要 約

1. 発明の名称

磁性粉の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

磁性粉を加磁活性化剤、反磁性シラン化合物、ラジカル阻害剤またはラジカル共重合しうるビニル系単量体と接触させ、それら阻害剤を口合させることによって、磁性粉の表面をビニル系単量体のグラフト口合体で被覆することを特徴とする磁性粉の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、磁性粉を顔料性単量体あるいは高分子材料と配合したとき、それらの中によく分散するように、磁性粉の表面を処理する方法に関する。

背景技術

トナー、感光材料、磁性ゴム、磁性プラスチック等の製造には、口合性口合体ある

いは高分子材料に配合したときその中によく分散するようにこれらの材料に親油性（口油性）のある表面を有している磁性粉体が要求されている。特に口合性を現出するのに使用されるトナーの製造においては、製造過程で水相と接触する過程があるため、磁性粉体の親油性が顕著な低下になっている。

ところで、口子導電性、口電抵抗性および口電印電性において、口電抵抗性を現出するために口色剤と口合性を主成分とする乾式口合剤としては、

1) 乾式トナーをトナーより大きい粒径のキャリアーと配合し、反磁粉により、トナーに口電抵抗性の口合とは逆極性の電荷を与え、トナーとキャリアーの口合性である口合性を口電抵抗性と接触させ、口電抵抗性を現出する方法に用いる二成分口合剤。

2) 磁性体を含有した比較的抵抗性、あるいは口電抵抗性のトナーを口合口合と接触させ、もしくは近づけて口合する一成分口合剤。

がある。

従来、これらのトナーを製造するためには、陰可溶性樹脂を用いて、これに染料、顔料等の着色剤、必要により磁性体、摩擦帯電剤、オフセット防止剤、固着剤等を加え、十分に混合した後、冷却固化し、これを微粉砕し、所定の粒径のものを得るために分級を行なう方法が実施されている。

しかし、この方法には種々の欠点がある。

第一には、樹脂製造のための混合練造、乾燥、微粉砕、分級等多くの工程にともなう装置が必要で、エネルギー消費も大でコストが高くなる原因になっている。

第二には、微粉砕をしても均一に分散させるための条件が厳格であるため、均一な混合、分散性が得られない。

第三には、粉砕工程では微粉から粗粉まで広範囲の粒径のものがでるために分級の工程が必要であり、所定粒径のものを得るには収率が低い。

粒子中に均一に分散しないことも多く、トナーの機能が十分発揮できない。

すなわち、一成分系磁性トナーの製造における課題としては、可溶性樹脂中に多量の磁性微粉体を分散させ、上述のように水性分散液中で高速攪拌でトナーレベルの分散液に分割、懸濁させるのであるが、このとき、磁性粉が、液滴表面に吸着したり、水性分散液中に沈殿、移行して、固着後のトナーに遊離した磁性粉が混入したり、トナー表面に磁性粉が堆積し、粒径率が上り、表面抵抗が下がるため、トナー粒子の帯電特性が劣化したり、ときには伝導不能になる欠点があった。

この磁性粉の分散性を改善するためにその表面を親油化処理することが提案され、特開昭57-81271号はテフネートカップリング剤と共存させ、特開昭54-84731号はシランカップリング剤で磁性粉の表面を処理し、磁性粉が水系分散液へ遊離するのを防止しようと試みている。

第四には、得られた粉体の粒子の形状が不定形であるから流動性が低く、摩擦帯電を行なうために攪拌する時に再粉砕が起こり、そうして生じる微粉が面状のかぶりを起す。

これに対して、特公昭38-10231号、特公昭43-10799号、特公昭47-51830号、特公昭41-14895号、米国特許第4264700号、米国特許第4314931号等の公報には乳化混合、懸濁混合によるトナーの製造方法が記載されている。

これらの混合性は、乾燥、粉砕を必要とせず通常のトナーの製造に用いられているポリマー等よりも出発物質が安価で、しかも非常に流動性がよいとされる球状粒子から成っている。また合成樹脂等も簡便になり、主な反応物は1量となる。必要なエネルギーも通常の溶解、冷却、粉砕、分級時に消費されるエネルギーよりも大幅に低減される。

しかし、懸濁混合法によっても樹脂に加える顔料と樹脂の親和性の程度によって懸濁粒子から水相中に移行してしまったり、樹脂

しかし、上記提案のいずれも磁性粉を含む可溶性樹脂体を水性分散液中へ分散させる時に磁性粉が水性分散液中に移行することは防止できるが、磁性粉がトナー粒子表面に露出したり、粒子内部に存在することは避けられなかった。

この現象によりトナー粒子の表面抵抗が下り帯電不能あるいは耐帯電性の劣化を生じ、トナー粒子の流動性が高まり、成膜性の悪化をまねいていた。

さらに磁性粉の分散性が低いと、懸濁後の液滴が凝集してしまったり、磁性粉が反応樹脂を汚染することになり、受粉混合の利点を失うことが多かった。

#### 目 的

本発明の目的は、上記欠点を改良して磁性体の親油性を高め、例えばトナーの製造に適用した場合に、磁性粉が完全に樹脂中に内包分散された球形の微粉状磁性トナーを提供することができるものである。



の小さな開口により酸層を断断分割するホモミキサー、ホモジナイザー等が好ましく、攪拌時間は10秒～10分、好ましくは30秒～3分、1,000～20,000rpm、好ましくは3,000～10,000rpmの回転数で操作する。

得られた混合物は、攪拌装置、加熱計、不活性ガス導入管、温度冷却部を装備したフラスコ内で、温度40～100℃、好ましくは50～80℃で不活性ガス気流下500～200rpm程度の低速攪拌を行ないながら混合する。

混合終了後、水洗し、乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥等の手段で水分を除き、トナーが得られる。

このトナーの製造工程で用いられる各種原料および添加剤を具体的に示すと次のようなものが例示できる。

#### シランカップリング剤

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニ

ル・トリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ユレイドプロピルトリエトキシシラン等の市販品が使用できる。

樹脂物のグラフト化および懸濁混合に用いる重合性コロイド：

混合可能なすべての単体が含まれるが、特にスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン類、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル等のアルキルメタクリレート類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビ

ニル類、その他、ビニルメチルエーテル、ビニルメチルケトン、N-ビニルカルバゾール等のビニル化合物が好ましい。また、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のジビニル化合物も架橋剤として、ビニル化合物に対し0.005～20重量%の範囲で用いられる。

#### 重合開始剤：

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物が油溶性のラジカル発生剤として用いられる。

また、混合体の分子口を所定の距離に抑えるために、ドデシルメルカプタン、四酸化炭素等の連鎖移動剤を用いてもよい。

#### 着色剤：

カーボンブラック、シアニン、キナクリドン等の顔料、アニリンブラック、ニグロシン

等の水不溶性染料が用いられる。これらの染料の吸光係数が与えている場合は併用剤として用いてもよい。

#### ポリマー、オリゴマー、プレポリマー

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢ビコポリマー、塩素化ポリエチレン、ワックス、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ブタジエン系ゴム、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ロジン樹脂、シリコンオイル、シリコンワックス等をオフセット防止、流動性改良、定着性の改良、流動性の向上等の目的で用いてもよい。

懸濁液の凝析を安定化するために、水系の分散媒に、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの重合性高分子化合物、ドデシルベンゼンスルホン酸ナト

リウム等の界面活性剤、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸バリウム、ベントナイト等の難水溶性の無機化合物の粉体が用いられるが、水溶性高分子化合物、特にポリビニルアルコールに70~95%ケン化された、重合度500~3,000のものが好ましい。その使用量は、水成分量に対して0.1~5%、好ましくは0.5~3%溶解させる。

本発明を応用して製造される陽性トナー粒子は、本質的にすべて球形で、かつ、粒径分布も狭く、帯電体粒子の分散性も良好なため、印刷性は好れているが、更に、ステアリン酸亜鉛等の難水性界面活性剤、難水性シリカ微粉末、フッ素系化合物粉末、その他、摩擦係数の低い固体微粒子を添加したり、あるいはトナー表面に付着させて、帯電性、流動性等の改善をしてもよい。

また、本発明を応用して得られる陽性トナーは、いわゆる一成分現像液に溶するもので

あるが、勿論、キャリア材と共に混合した現像液として使用することも可能である。更に、本発明の、反応性シラン処理グラフト四合体は、帯電性、摩擦係数、流動性の工程を含む製造方法に適用しても、その分散性、印刷保存性等の改口に有効である。

以下、本発明の実施例を示すが、勿論、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (1) 加熱処理およびシラン処理

ア-メタクリロキシトリメトキシシラン	200g
メチルアルコール	450g
水	500g

上記組成の混合物中に、あらかじめ300℃に4時間焼成した四三酸化鉄微粉末〔EPT-1000、戸田工業㈱製〕100gを投入し、1時間攪拌して十分に混合させた。その後110~120℃で1時間加熱処理し、シランカップ

リング形成陽性剤を得た。

処理後の陽性剤を秤量したところ101.2g量部に増加しており、1.2倍量部のシランが表面に結合したことを示す。

##### (2) グラフト四合体合成

上記シランカップリング処理陽性剤	100g
スチレンモノマー	35g
n-ブチルメタクリレートモノマー	15g
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.14g

上記組成の混合物を、攪拌機、冷却装置、アルゴン導入管、温度計を装備したフラスコ中加入し、口栓中でバブリングして脱泡したアルゴンでフラスコ内を置換し、少量のアルゴン気流を流しながら75~80℃で1.5時間混合反応させた。反応が進行するにしたがって、液は均一化し、光沢のある粘稠な棕色のグラフト化陽性剤分散液を得た。

##### (3) モノマー混合液調製

上記工程と平行して

スチレン	35g
n-ブチルメタクリレート	15g
ニグロシン染料	3.5g
低分子ポリプロピレン	10.5g
この混合物をステンレスボールにより20時間ボールミリングし、染料、ポリプロピレンのモノマー分散液をつくっておき、	
上記モノマー分散液	50g
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)	3.8g

を前記陽性剤分散液に添加し、2時間攪拌し、十分に混合し陽性剤のモノマー混合液にする。

##### (4) 水和処理および焼成

ポリビニルアルコール(ケン化度88%、重合度2400)の3%水溶液400g口栓を封じ、前記陽性剤のモノマー混合液を投入して、ホモミキサー〔特異化学工業㈱製〕で、

リングして静置しておいたところ、液滴は比

性トナーを得た。

同様の結果を得た。

実施例2

の液滴は1週間後も増殖することなく、安定であり、完全にポリビニルアルコール分子鎖で保護されていた。

#### ④ 懸濁液の重合

一方懸濁液は、攪拌器、遠赤冷却器、温度計、不活性ガス導入管を設けたフラスコに移し、少量のアルゴンをフローし、100rpmの回転速度で攪拌しながら65℃で7時間重合させた。

重合反応終了後、液を冷却し、200メッシュのふるいでふるったが、ふるいの上に残った重合体残渣はなく、また、攪拌翼への付着

#### ① グラフト化磁性粉の製造

磁性粉の表面処理及びグラフト化処理は実施例1と同様にした。ただし、グラフト液の粘質な黒色磁性粉分散液をトルエンで洗浄し、傾斜を繰り返して、上液をメタノール中で再沈してもポリマーが認められなくなるまで洗浄を行ない、余剰のスチレン-nブチルメタクリレート共重合体を除いた。

乾燥品の秤量結果から、グラフト率(シラン処理磁性粉重量を100とする)1.8%を得た。

#### ② モノマー混合液の調製および磁性粉の分散

スチレンモノマー	70重量部
n-ブチルメタクリレートモノマー	30重量部
ニグロシン染料	2.4重量部
低分子量ポリプロピレン	7.3重量部
上記組成の混合物をボールミルで分散し、	
分散液	100重量部
上記グラフト化磁性粉	103重量部
2,2'-アソビス-(2,4-ジメチル	
パレロニトリル)	3.78重量部

の組成の混合物を調製し、攪拌しながら超音波分散を2時間行なった。

#### ③ 分散液の重合およびトナーの採取

得られた分散液を実施例1と同様に懸濁重合し、磁性粉の分散性が極めて良好な磁性トナーを94.5%の収率で得た。

攪拌翼等への重合体の付着は全くなかった。

#### 実施例3

##### ① シラン表面処理磁性粉の製造

表面処理反応性シランカップリング剤として、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シランを用いた以外は実施例1と同様な操作で表面処理磁性粉をつくった。

##### ② グラフト化磁性粉の製造

上記シラン表面処理磁性粉	100重量部
ベンゼン	50重量部
スチレンモノマー	20重量部
2,2'-アソビスイソプロクロニトリル	

(重合開始剤) 0.06重量部

この組成物を75℃で2時間溶液重合させた。得られた磁性粉分散液をトルエンを用いて傾斜洗浄し、表面スチレングラフト処理磁性粉を得た。グラフト率は1.6重量%であった。

##### ③ 磁性トナーの製造

この磁性粉を用い、実施例2と同様に懸濁重合し、磁性トナーを得た。

ただし、重合開始剤としてラウロイルパー



オネサイド 8.1 重量部を用い、反応は 70℃、8 時間行なわれた。重合後、脱揮装置へのスケールの付着は全くなかった。

このトナーの粒径分布は図 1 図に示すとおりであった。

#### 比較例 1

表面処理を全く行なわない珪性粉を用いて実施例 2 と同様に脱揮装置を行なった。

脱揮装置から珪性粉がポリビニルアルコール水溶液相へ移行し、脱揮の安定性は極めて悪かった。重合後の脱粒数を 200メッシュのふるいでふるうと塊状物が多数残り、また、脱揮装置、反応器壁等に多数の重合体が付着していた。

重合後の粒子収率は 53% であり、粒子表面に多数の珪性粉が付着しているのが確認された。

#### 比較例 2

グラフト化を行わずに、反応性シランカップリング剤で表面処理しただけの珪性粉を

用いて実施例 2 と同様に脱揮装置をさせた。脱粒直後、珪性粉のほとんどは脱粒内部に留っていた。

しかし、10 $\mu$  以下の粒径には透明のものが目立ち、脱粒中に脱落していく粒塊も見られた。

重合後、脱揮装置には塊状物が付着しており、トナーはやや灰色を呈していた。粒子収率は 77% であった。

#### 比較例 3

トルエン 50 重量部に、チタネート系カップリング剤 KR-TTS (1-プロポキシチタニトリーステアレート) 2.0 重量部を溶解させ、EPT-1000 を 100 重量部添加し、乾燥させ、チタネート処理珪性粉を得た。

これを用いて、実施例 2 と同様に脱揮装置を行なった。脱粒直後 5 $\mu$  程度の微小粒塊には、珪性粉の分散不良のものが見られ、崩壊する粒塊も観察された。重合後、脱揮装置には塊状物が付着しており、トナーはやや灰色をして

いた。

#### 要 要

次の表にそれぞれ得られたトナーの電気特性、スケール発生量を示す。

トナー特性	比較電率 (1)	ペレット抵抗 ( $\Omega$ cm)	初電阻 2) ( $\mu\Omega$ /gr)	スケール量 (重量%)	体積平均粒径 ( $\mu$ )
実施例 1	4.9	$3.0 \times 10^8$	+11.5	2.2	10.9
実施例 2	4.6	$3.2 \times 10^8$	+14.6	1.0	10.2
実施例 3	4.7	$2.7 \times 10^8$	+12.4	1.5	12.0
比較例 1	10.8	$7.9 \times 10^8$	+0.9	42.3	21.5
比較例 2	7.4	$3.6 \times 10^8$	+1.8	19.0	13.0
比較例 3	6.6	$5.8 \times 10^8$	+3.6	14.0	11.2

- 1) トナーを圧力 6t/cm<sup>2</sup> で成型機、密着鏡ブリッジにて測定 (周波数 1 KHz)
- 2) キャリアー試験と脱粒し、フローオフ測定。

以上説明したように、本発明によれば、珪性粉がトナー粒子中に残って口りなく分散

したものが得られ、かつ装置内部にスケールの生成がなく、製品の品質だけでなく、製造工程においても顕著な効果をもたらすものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施例 3 の方法で製造したトナーの粒径分布を示すグラフである。

出願人 株式会社 リコー  
代理人 弁護士 小 松 秀 彦  
代理人 弁護士 加 宏

